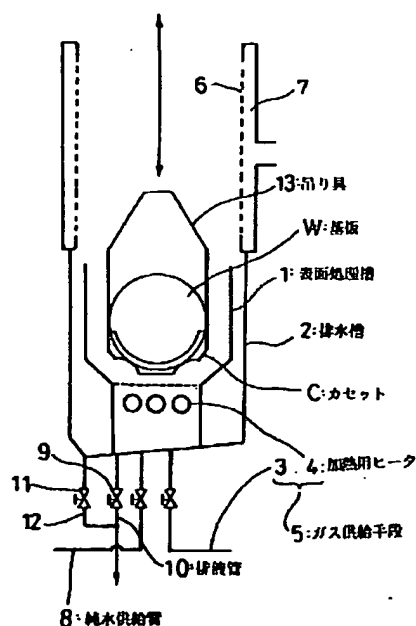


(11)特許出願公開番号

(43)公開日 平成5年(1993)10月29日



1

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 基板を収納する表面処理槽と、  
 その表面処理槽内に基板を保持する基板保持手段と、  
 前記表面処理槽内に表面処理用反応性ガスを供給するガス供給手段とを備えた基板表面処理装置において、  
 前記表面処理槽内に純水を供給する純水供給手段と、  
 前記表面処理槽の周囲からそれよりも高い位置にわたって設けられて前記表面処理槽からオーバーフローした純水を受け止めて排出する排水槽と、  
 前記表面処理槽内に貯留した純水を排出する排水手段と、  
 前記表面処理槽内の表面処理用反応性ガスを排出する排気手段とを備え、  
 かつ、前記表面処理槽を、  
 その上端周縁よりも下方位置に前記基板保持手段で保持された基板の全体を収納可能に構成したことを特徴とする基板表面処理装置。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、半導体基板やフォトマスク用ガラス基板や液晶表示素子用ガラス基板などの各種基板に対して、自然酸化膜やパーティクルや不純物を除去するために、基板を収納する表面処理槽と、その表面処理槽内に基板を保持する基板保持手段と、表面処理槽内に表面処理用反応性ガスを供給するガス供給手段とを備えた基板表面処理装置に関する。

## 【0002】

【従来の技術】従来のこの種の基板表面処理装置としては、特開昭62-173720号公報に開示されたものがあった。

【0003】この従来例によれば、処理室内に基板を収納し、その処理室内にフッ化水素酸 $\text{HF}$ の蒸気を供給することにより、基板表面の酸化膜を溶解して流下排出させ、酸化膜の除去が終了した後、フッ化水素酸の蒸気の供給を停止し、代わりに高純度の水蒸気を処理室内に供給して、基板表面および処理室内壁面に付着したフッ化水素酸を洗い流し、十分に水で置換した後に水蒸気の供給を停止し、代わりに加熱した高純度の窒素ガス $\text{N}_2$ を処理室に供給して基板を乾燥させるように構成されている。

## 【0004】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、従来の基板表面処理装置では、表面処理薬液の蒸気を用いることにより、薬液の使用量を少なくして酸化膜を溶解し、それらの酸化膜や表面処理薬液を高純度の水蒸気によって洗い流すことができるが、基板表面に付着した金属不純物や有機不純物を完全に除去できない欠点があった。

【0005】本発明は、このような事情に鑑みてなされたものであって、酸化膜や表面処理薬液はもちろんのこと、基板表面に付着した金属不純物や有機不純物を完全

2

に除去できるようにすることを目的とする。

## 【0006】

【課題を解決するための手段】本発明は、上述のような目的を達成するために、基板を収納する表面処理槽と、その表面処理槽内に基板を保持する基板保持手段と、表面処理槽内に表面処理用反応性ガスを供給するガス供給手段とを備えた基板表面処理装置において、表面処理槽内に純水を供給する純水供給手段と、表面処理槽の周囲からそれよりも高い位置にわたって設けられて表面処理槽からオーバーフローした純水を受け止めて排出する排水槽と、表面処理槽内に貯留した純水を排出する排水手段と、表面処理槽内の表面処理用反応性ガスを排出する排気手段とを備え、かつ、表面処理槽を、その上端周縁よりも下方位置に基板保持手段で保持された基板の全体を収納可能に構成する。

【0007】また、請求項2に係る発明の基板表面処理装置は、上述のような目的を達成するために、請求項1に記載の純水供給手段を、表面処理槽の底部に接続された純水供給管で構成し、かつ、蒸気供給手段を、異種の表面処理薬液を生成する複数の表面処理薬液を貯留した供給源と、その供給源それぞれを純水供給管の途中箇所

に接続する開閉弁を介装した薬液供給管と、表面処理槽の底部に供給された表面処理薬液を加熱して蒸気を発生する加熱手段とから構成する。

【0008】本発明で使用する表面処理用反応性ガスとしては、次の各種のものがある。

[1] 無水硫酸( $\text{SO}_3$ )と水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )との混合ガス、または、硫酸水溶液( $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ )の蒸気  
 これらの反応性ガスは、有機物や無機物を除去するのに有効である。

[2] アンモニア( $\text{NH}_3$ )ガス、水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )およびオゾンガスの混合ガス、または、アンモニア( $\text{NH}_3$ )と過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の水溶液( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )、もしくは、アンモニア( $\text{NH}_3$ )とオゾン( $\text{O}_3$ )の水溶液( $\text{NH}_3/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ )の蒸気  
 これらの反応性ガスは、アンモニアによるシリコンエッチング作用と過酸化水素またはオゾンによる酸化作用とによってパーティクルを除去できる。処理後において基板の表面を酸化し、親水性を呈することができる。

[3] コリン( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}$ )と過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の水溶液( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )、もしくは、コリン( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}$ )とオゾン( $\text{O}_3$ )の水溶液( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ )の蒸気

これらの反応性ガスは、コリンによるシリコンエッチング作用によってパーティクルを除去できる。

[4] 塩化水素( $\text{HCl}$ )ガス、水蒸気( $\text{H}_2\text{O}$ )およびオゾン( $\text{O}_3$ )ガスの混合ガス、塩化水素( $\text{HCl}$ )と過酸化水素( $\text{H}_2\text{O}_2$ )の水溶液( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

3

／ $\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化水素水溶液（塩酸）（ $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化水素（ $\text{HCl}$ ）とオゾン（ $\text{O}_3$ ）の水溶液（ $\text{HCl}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ）の蒸気  
これらの反応性ガスは、金属不純物と反応し、塩化物として溶解除去できる。

【5】硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）水溶液（ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ）の蒸気

この反応性ガスは、金属不純物と反応して硝酸塩となり、それによって金属不純物を溶解除去できる。また、シリコン表面を酸化することができる。

【6】弗化水素水溶液（フッ化水素酸）（ $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ ）の蒸気

この反応性ガスは、自然酸化膜（ $\text{SiO}_x$ ）のエッチング除去に有効であり、金属不純物と反応し、弗化物となって溶解除去できる。

【0009】

【作用】請求項1に係る発明の基板表面処理装置の構成によれば、基板保持手段によって表面処理槽内に基板を保持させ、その表面処理槽内に表面処理用反応性ガスを供給して基板表面を表面処理し、その後、排気手段によって表面処理槽内に表面処理用反応性ガスを排出するとともに、表面処理槽内に純水を供給して基板全体を純水中に浸漬し、オーバーフローにより純水と置換して、パーティクル、ならびに、金属不純物や有機不純物を洗い流して除去することができる。

【0010】

【実施例】以下、本発明の実施例を図面に基づいて詳細に説明する。

【0011】（第1実施例）図1は、本発明に係る基板表面処理装置の第1実施例を示す全体縦断面図であり、基板Wを収納する表面処理槽1を囲んで、その周囲からそれよりも高い位置にわたるように排水槽2が設けられている。

【0012】表面処理槽1内の下部に表面処理用反応性ガス用の薬液を供給する薬液供給管3が接続されるとともに、表面処理槽1内の底部側に加熱手段としての加熱用ヒータ4が設けられ、表面処理槽1内に供給された薬液を加熱して蒸発させ、その薬液の蒸気を表面処理用反応性ガスとして表面処理槽1内の基板Wに供給するようにガス供給手段5が構成されている。

【0013】排水槽2の上方に連ねて、内周面側にメッシュ6を備えた排気筒7が設けられるとともに、その排気筒7に吸気ファン（図示せず）が接続され、表面処理槽1内に供給された反応性ガスを吸引して排出するように排気手段が構成されている。

【0014】表面処理槽1内の下部に純水を供給する純水供給手段としての純水供給管8が接続され、かつ、表面処理槽1が、上端周縁よりも下方位置に基板Wの全体を収納可能に構成され、表面処理槽1内に純水を供給してオーバーフローさせ、基板Wの全体を純水中に浸漬す

4

るとともに、オーバーフローした純水を排水槽2に受け止めさせるように構成されている。

【0015】表面処理槽1の底部に、排水手段としての第1の開閉弁9を介装した排液管10が接続されるとともに、排水槽2の底部に、第2の開閉弁11を介装した排水管12が接続され、表面処理用反応性ガスの蒸気による処理後に表面処理槽1の底部に溜まった余剰分と流下した溶解物とが混じった薬液、ならびに、純水供給による処理後の表面処理槽1内の純水を排液管10から排出し、かつ、排水槽2に受け止められる純水を排水管12から排出するように構成されている。

【0016】基板Wは、カセットCに水平方向に多数枚（25枚や50枚など）収容され、そのカセットCが吊り具13に保持されるとともに、吊り具13が昇降機構（図示せず）によって昇降可能に保持され、表面処理槽1内に基板Wを吊り下げ保持するように基板保持手段が構成されている。

【0017】以上の構成により、表面処理槽1内に基板Wを吊り下げ保持し、その状態で薬液を供給するとともに加熱用ヒータ4に通電し、薬液の蒸気を表面処理用反応性ガスとして基板Wに供給し、基板Wの表面処理を行う。

【0018】次いで、加熱用ヒータ4による加熱を停止して余剰の薬液を排液管10から排出した後に、表面処理槽1内に純水を供給し、表面処理槽1からオーバーフローさせながら基板Wの全体を浸漬して、溶解した自然酸化膜や、基板Wおよび表面処理槽1の内周面に付着した薬液や、基板Wの表面に付着した金属不純物や有機不純物を洗い流して除去する。その純水による処理の後、基板Wを取り出し、回転による振り切り乾燥（スピンドライ）やIPAベーパードライ等によって乾燥処理する。

【0019】（第2実施例）図2は、本発明に係る基板表面処理装置の第2実施例を示す全体縦断面図であり、第1実施例と異なるところは次の通りである。

【0020】すなわち、表面処理槽1の底部に、第3の開閉弁31を介装した純水供給管32が接続され、その純水供給管32の途中箇所、アンモニア溶液を貯留したアンモニア貯留槽33が第4の開閉弁34を介装したアンモニア供給管35を介して、過酸化水素水溶液を貯留した過酸化水素貯留槽36が第5の開閉弁37を介装した過酸化水素供給管38を介して、塩酸を貯留した塩酸貯留槽39が第6の開閉弁40を介装した塩酸供給管41を介して、そして、フッ化水素酸を貯留したフッ化水素酸貯留槽42が第7の開閉弁43を介装したフッ化水素酸供給管44を介してそれぞれ分岐接続されている。

【0021】他の構成は、第1実施例と同様であり、同一図番を付すことによってその説明を省略する。

【0022】この第2実施例の構成によれば、適宜、必

10

20

30

40

50

要な開閉弁を選択して開くことにより、例えば、次のような工程で薬液の蒸気による表面処理用反応性ガスの処理と純水による処理とを行うことができる。

【0023】すなわち、第1工程：第3、第4および第5の開閉弁31、34、37を開いて、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の水溶液 ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) の蒸気を表面処理槽1内に供給する。第2工程：第3の開閉弁31のみを開いて純水を表面処理槽1内に供給する。第3工程：第3、第5および第6の開閉弁31、37、40を開いて、塩酸 ( $\text{HCl}$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の水溶液 ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ ) の蒸気を表面処理槽1内に供給する。第4工程：第3の開閉弁31のみを開いて純水を表面処理槽1内に供給する。第5工程：第3および第7の開閉弁31、43を開いてフッ化水素酸 ( $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ ) の蒸気を表面処理槽1内に供給する。第6工程：第3の開閉弁31のみを開いて純水を表面処理槽1内に供給する。

【0024】このように、第2実施例によれば、純水供給管32を薬液の供給管に共用し、簡単な構成でもって各種の表面処理用反応性ガスを容易に表面処理槽1内に供給できる利点を有している。

【0025】以上の上記第1および第2実施例の処理工程を図3のフローチャートに示す。

【0026】上記第1実施例では、薬液を供給する薬液供給管3を表面処理槽1の底部に接続しているが、加熱用ヒータ4のやや上部位置など、表面処理槽1の横側部に接続しても良い。

【0027】加熱用ヒータ4としては、表面処理槽1内に設けずに表面処理槽1の底部外方に設けて間接的に加熱するように構成しても良い。

【0028】また、上記第1実施例では、表面処理槽1内で蒸気を発生させるように構成しているが、別の箇所所で所望の薬液の蒸気を発生させ、その蒸気を断熱配管を介して表面処理槽1内に供給するように構成しても良い。

【0029】また、蒸気を発生する手段としては、上述実施例のように加熱用ヒータ4で加熱する構成に限らず、例えば、窒素ガスによるバブリングとか、超音波発信子を用いるなど、各種の構成が採用できる。

【0030】基板保持手段としては、カセットCを吊り具13で吊り下げる構成に限らず、例えば、表面処理槽1内に基板Wの保持部を設け、直接的に載置保持するように構成しても良い。また、表面処理槽1において、基板Wを上下方向や水平方向などに揺動させ、薬液や純水との接触効率を高くするように構成しても良い。

【0031】本発明の基板表面処理装置は、基板Wを1枚処理する場合にも適用でき、その処理枚数に制約されるものではない。

【0032】(第3実施例) 図4は、本発明に係る基板表面処理装置の第3実施例を示す全体縦断面図であり、

第1実施例と異なるところは次の通りである。すなわち、この実施例では基板WをカセットCに収納したまま吊り具13で表面処理槽1内へ昇降せず、カセットレスで基板搬送用チャック100で搬送し、表面処理に際して表面処理槽1内に固設した基板保持部101に移載する。また、表面処理用反応性ガスとしては、表面処理槽1内へ薬液を供給して加熱して蒸気を発生し、その蒸気で表面処理する代わりに、表面処理の種類に応じて予め定めた複数の表面処理用反応性ガスを表面処理槽1に供給混合する。例えば、表面処理として基板Wから金属不純物を塩化物として溶解除去する場合、上述列挙のように、ガス供給管103を介してオゾン ( $\text{O}_3$ ) ガスを、ガス供給管104を介して塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) ガスを表面処理槽1へ供給し、さらに純水槽102に貯留した純水をヒータ4によって加熱して水蒸気を発生させ、この水蒸気を水蒸気供給管105を介して表面処理槽1へ供給して表面処理を行う。他の構成は、第1実施例と同様であり、同一番号を付してその説明を省略する。

【0033】(第4実施例) 図5は、本発明に係る基板表面処理装置の第4実施例を示す全体縦断面図であり、第1実施例と異なるところは次の通りである。すなわち、この実施例では、第3実施例と同様カセットレスにて基板保持チャック202によって基板Wを表面処理槽1内に搬入搬出するが、この基板保持チャック202の保持部203によって基板を保持したまま表面処理を行う。なお、図中201は、ガイドバー200に沿って基板保持チャック202を昇降させるエアシリンダー等のアクチュエータである。本実施例では、基板Wは基板保持チャック202の保持部203とわずかに2点接触で表面処理されるので、表面処理用反応性ガスおよび純水との接触面積が大きく、したがって処理効率が良い。他の構成は、第1実施例と同様であり、同一番号を付してその説明を省略する。

【0034】

【発明の効果】以上の説明から明らかなように、本発明の基板表面処理装置によれば、表面処理槽内の基板に表面処理用反応性ガスを供給することにより、薬液使用量を少なくして表面処理を行うことができるのみならず、表面処理槽内に純水を供給して基板全体を純水中に浸漬し、オーバーフローによって純水と置換するから、パーティクルはもちろんのこと、高純度の水蒸気では十分に除去できなかった金属不純物や有機不純物をも洗い流して完全に除去することができるようになった。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明に係る基板表面処理装置の第1実施例を示す全体縦断面図である。

【図2】本発明に係る基板表面処理装置の第2実施例を示す全体縦断面図である。

【図3】第1および第2実施例に係る処理工程を示すフローチャートである。

7

8

【図4】本発明に係る基板表面処理装置の第3実施例を示す全体縦断面図である。

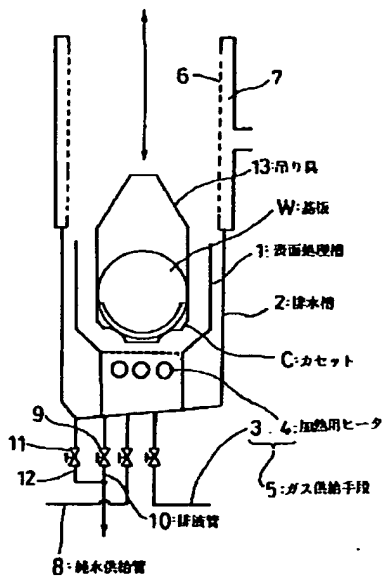
【図5】本発明に係る基板表面処理装置の第4実施例を示す全体縦断面図である。

【符号の説明】

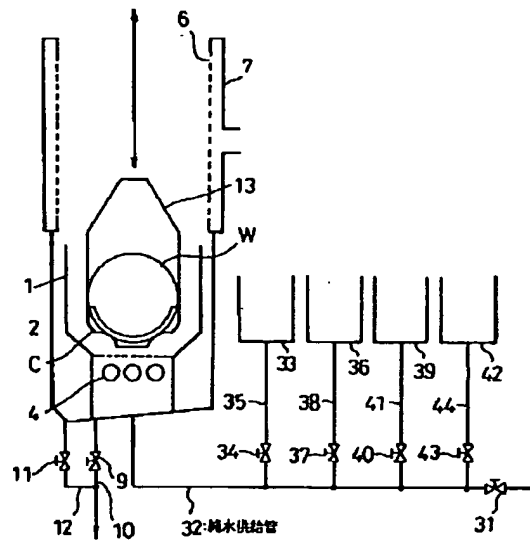
- 1…表面処理槽  
2…排水槽  
4…加熱手段としての加熱用ヒータ  
5…ガス供給手段  
7…排気筒（排気手段）  
8…純水供給管（純水供給手段）  
10…排液管（排水手段）

- 13…吊り具（基板保持手段）  
32…純水供給管  
33…アンモニア貯留槽  
35…アンモニア供給管  
36…過酸化水素貯留槽  
38…過酸化水素供給管  
39…塩酸貯留槽  
41…塩酸供給管  
42…フッ化水素酸貯留槽  
44…フッ化水素酸供給管  
C…カセット  
W…基板

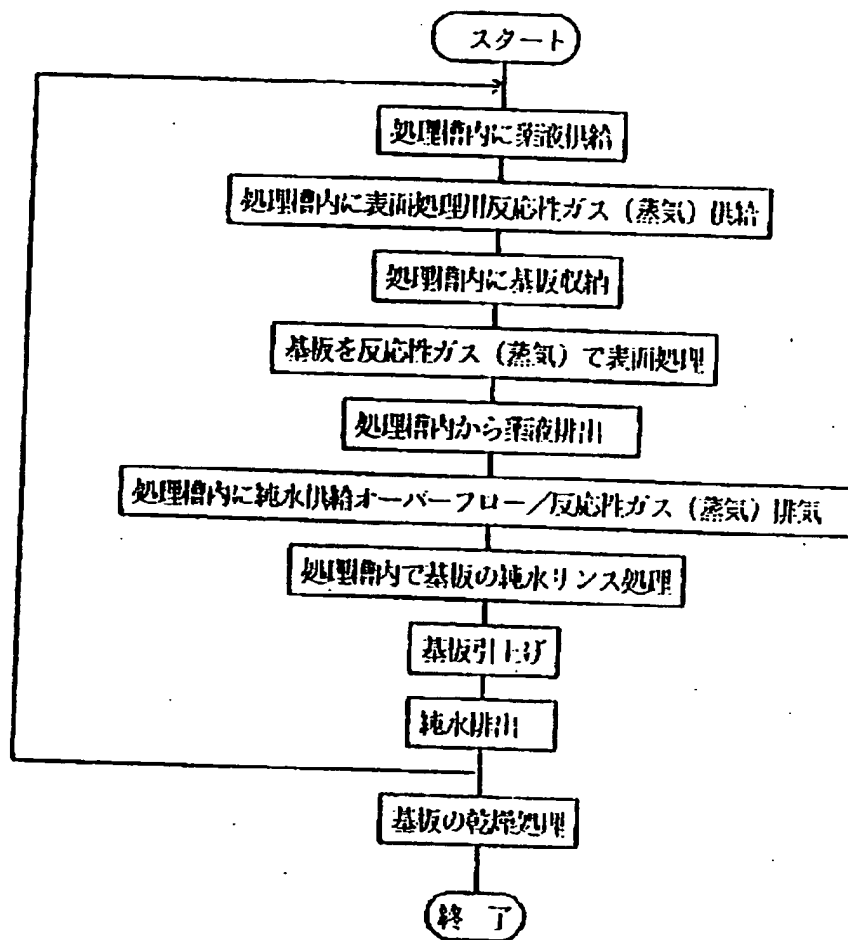
【図1】



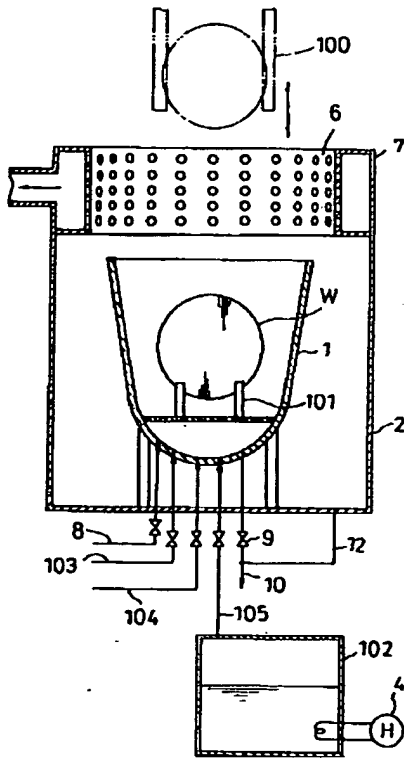
【図2】



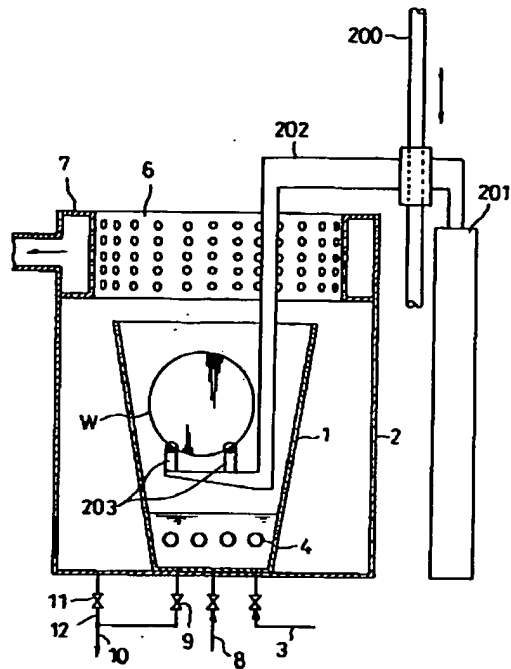
【図3】



【図4】



【図5】



## 【手続補正書】

【提出日】平成4年5月13日

## 【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】削除

## 【手続補正書】

【提出日】平成4年5月13日

## 【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0008

【補正方法】変更

## 【補正内容】

【0008】本発明で使用する表面処理用反応性ガスとしては、次の各種のものがある。

[1] 無水硫酸 ( $\text{SO}_3$ ) と水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) との混合ガス、または、硫酸水溶液 ( $\text{SO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) の蒸気  
これらの反応性ガスは、有機物や無機物を除去するのに有効である。

[2] アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) ガス、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) およびオゾンガスの混合ガス、または、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の水溶液 ( $\text{NH}_3/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )、もしくは、アンモニア ( $\text{NH}_3$ ) とオ

ゾン ( $\text{O}_3$ ) の水溶液 ( $\text{NH}_3/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) の蒸気  
これらの反応性ガスは、アンモニアによるシリコンエッチング作用と過酸化水素またはオゾンによる酸化作用とによってパーティクルを除去できる。処理後において基板の表面を酸化し、親水性を呈することができる。

[3] コリン ( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の水溶液 ( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ )、もしくは、コリン ( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}$ ) とオゾン ( $\text{O}_3$ ) の水溶液 ( $[(\text{CH}_3)_3\text{NC}_2\text{H}_4\text{OH}]\text{OH}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ) の蒸気

これらの反応性ガスは、コリンによるシリコンエッチング作用によってパーティクルを除去できる。

[4] 塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) ガス、水蒸気 ( $\text{H}_2\text{O}$ ) およびオゾン ( $\text{O}_3$ ) ガスの混合ガス、塩化水素 ( $\text{HCl}$ ) と過酸化水素 ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) の水溶液 ( $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}_2$ )

／ $\text{H}_2\text{O}$ ）、もしくは、塩化水素水溶液（塩酸）（ $\text{HCl}/\text{H}_2\text{O}$ ）、塩化水素（ $\text{HCl}$ ）とオゾン（ $\text{O}_3$ ）の水溶液（ $\text{HCl}/\text{O}_3/\text{H}_2\text{O}$ ）の蒸気

これらの反応性ガスは、金属不純物と反応し、塩化物として溶解除去できる。

〔5〕硝酸（ $\text{HNO}_3$ ）水溶液（ $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{O}$ ）の蒸気

この反応性ガスは、金属不純物と反応して硝酸塩とな

り、それによって金属不純物を溶解除去できる。また、シリコン表面を酸化することができる。

〔6〕弗化水素水溶液（フッ化水素酸）（ $\text{HF}/\text{H}_2\text{O}$ ）の蒸気

この反応性ガスは、自然酸化膜（ $\text{SiO}_x$ ）のエッチング除去に有効であり、金属不純物と反応し、弗化物となって溶解除去できる。



PAT-NO: JP405283386A

DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 05283386 A

TITLE: SUBSTRATE SURFACE TREATMENT DEVICE

PUBN-DATE: October 29, 1993

INVENTOR-INFORMATION:

NAME

NAGANORI, ATSUO

ASSIGNEE-INFORMATION:

NAME

DAINIPPON SCREEN MFG CO LTD

COUNTRY

N/A

APPL-NO: JP04108970

APPL-DATE: March 31, 1992

INT-CL (IPC): H01L021/304, H01L021/306

ABSTRACT:

PURPOSE: To completely remove metal impurities and organic impurities stuck on the substrate surface to say nothing of a natural oxide film a surface treatment chemical.

CONSTITUTION: While providing a gas supply means 5 supplying reaction gas for surface treatment into a surface treatment tank 1 housing and holding a substrate W, a pure water supply tube 8 is connected to the surface treatment tank 1 and a drainage tank 2 is provided so as to range from the periphery of the surface treatment tank 1 over a higher position than that and a drainage

tube 10 is connected. Further, the surface treatment tank 1 is composed so as to be able to house the whole of the substrate W in a lower position than its upper end periphery so as to stop and drain pure water overflow from the surface treatment tank 1 while providing an exhaust pipe 7 for exhausting reaction gas for surface treatment inside the surface treatment tank 1.

COPYRIGHT: (C)1993,JPO&Japio